

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-143271

(43)Date of publication of application : 03.06.1997

(51)Int.Cl.

C08G 77/60

(21)Application number : 07-268805

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 17.10.1995

(72)Inventor : ISHIKAWA JUNICHI

INOUE KOJI

IWATA KENJI

ITO MASAYOSHI

(30)Priority

Priority number : 07243246

Priority date : 21.09.1995

Priority country : JP

(54) NEW SILICON-BASED POLYMER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a new silicon-based polymer, having acetylene bonds and Si-H bonds and useful as a material having ultrahigh heat and burning resistances by reacting a specific ethynylsilane compound in the presence of a basic metallic oxide catalyst.



I

SOLUTION: An ethynyl silane compound represented by formula I (R¹ is H, a 1-30C alkyl, alkenyl, phenyl, naphthyl, etc.; R² is a 1-30C alkylene, alkenylene, phenylene or naphthylene; R³ is a direct bond, a 1-30C alkylene, alkenylene, phenylene, naphthylene, etc.; each group of R¹ to R³ may contain a substituent group such as a halogen, OH, amino or carboxyl) (e.g. m-ethynylphenylsilane) is reacted in the presence of one or more basic metallic oxide catalysts (e.g. magnesium oxide) to afford the objective new silicon-based polymer, containing a recurring unit represented by formula II and having acetylene and Si-H bonds.



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-143271

(43) 公開日 平成9年(1997)6月3日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 77/60	NUM		C 0 8 G 77/60	NUM

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平7-268805

(22) 出願日 平成7年(1995)10月17日

(31) 優先権主張番号 特願平7-243248

(32) 優先日 平7(1995)9月21日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 石川 淳一

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 井上 浩二

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 岩田 健二

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

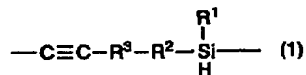
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規なケイ素系ポリマー及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性、耐燃焼材料の新規なケイ素系ポリマー及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 アセチレン結合及びSi-H結合を有する一般式(1)



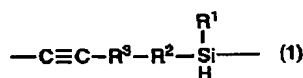
(式中、R¹は水素原子またはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基などの芳香族基、R²はアルキレン基、アルケニレン基、二価の芳香族基、R³はアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、二価の芳香族基、およびこれらの基が直接または架橋員を通して連結した基である。)で表される繰り返し単位を含むケイ素系ポリマー、及びその製造方法。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)

【化1】



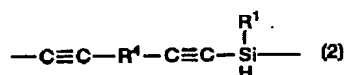
(式中、 R^1 は水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基、 R^2 は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、 R^3 は直結または炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、芳香族基が直接または架橋員を通して連結した基及び芳香族基が炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基と直接またはメチレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、カルボニル基、スルフィド基、シラネディル基などの架橋員を通して連結した基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 の各基はハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基などの置換基を含んでいてもよい。)で表される繰り返し単位を含む、アセチレン結合及び Si—H 結合を有するケイ素系ポリマー。

【請求項2】 一般式(1)における R^2 、 R^3 の両方またはいずれか一方に少なくとも1個の C—F 結合を有する請求項1記載のケイ素系ポリマー。

【請求項3】 $\text{HC}\equiv\text{C—R}^1\text{—R}^2\text{—SiH}_3\text{—R}^1$ (式中、 R^1 は水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基、 R^2 は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、 R^3 は直結または炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、芳香族基が直接または架橋員を通して連結した基及び芳香族基が炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基と直接またはメチレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、カルボニル基、スルフィド基、シラネディル基などの架橋員を通して連結した基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 の各基はハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基などの置換基を含んでいてもよい。)で表されるエチニルシラン化合物を一種または二種以上の塩基性金属酸化物触媒の存在下で反応させることを特徴とする一般式(1)で表される繰り返し単位を含む、アセチレン結合及び Si—H 結合を有するケイ素系ポリマーの製造方法。

【請求項4】 一般式(2)

【化2】



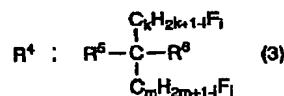
2

(式中、 R^1 は水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基、 R^2 は少なくとも1個の C—F 結合を有する炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、芳香族基が直接または架橋員を通して連結した基及び芳香族基が炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基と直接またはメチレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、カルボニル基、スルフィド基、シラネディル基などの架橋員を通して連結した基であり、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基などの置換基を含んでいてもよい。)で表される繰り返し単位を含む、アセチレン結合、 Si—H 結合及び C—F 結合を有するケイ素系ポリマー。

【請求項5】 一般式(2)における R^1 が一般式

(3)

【化3】



(式中、 R^1 、 R^2 は炭素数1から28のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、芳香族基が直接または架橋員を通して連結した基であり、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基などの置換基を含んでいてもよい。 k 、 m は0または10以下の正の整数、 i 、 j は0または21以下の正の整数で i 、 j の両方が同時に0になることはない。)で表されるものである請求項4記載のケイ素系ポリマー。

【請求項6】 $\text{R}^1\text{—SiH}_3$ (式中、 R^1 は水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基であり、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基などの置換基を含んでいてもよい。)で表されるシリル化合物を一種または二種以上の塩基性金属酸化物触媒の存在下で、 $\text{HC}\equiv\text{C—R}^1\text{—C}\equiv\text{CH}$ (式中、 R^1 は少なくとも1個の C—F 結合を有する炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、芳香族基が直接または架橋員を通して連結した基及び芳香族基が炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基と直接またはメチレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、カルボニル基、スルフィド基、シラネディル基などの架橋員を通して連結した基であり、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基などの置換基を含んでいてもよい。)で表されるジエチニル化合物と反応させることを特徴とする一般式

(2)で表される繰り返し単位を含む、アセチレン結

合、Si-H結合及びC-F結合を有するケイ素系ポリマーの製造方法。

【請求項7】 $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{R}^1-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiH}_2-\text{R}^1$
(式中、 R^1 は水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基、 R^1 は少なくとも1個のC-F結合を有する炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、芳香族基が直接または架橋員を通して連結した基及び芳香族基が炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基と直接またはメチレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、カルボニル基、スルフィド基、シラネディル基などの架橋員を通して連結した基であり、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基などの置換基を含んでいてもよい。ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基などの置換基を含んでいてもよい。)で表されるジエチルシリル化合物を一種または二種以上の塩基性金属酸化物触媒の存在下で反応させることを特徴とする一般式(2)で表される繰り返し単位を含む、アセチレン結合、Si-H結合及びC-F結合を有するケイ素系ポリマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱、耐燃焼材料として有用なアセチレン結合、Si-H結合を有する繰り返し単位を含む新規なケイ素系ポリマーと、その製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】軽量で力学特性に優れた成型加工可能な耐熱材料として多くのエンジニアリングプラスチックが開発されているが、現状での耐熱性はポリイミドが最高であり(熱変形温度360℃)、これ以上の耐熱性向上にはプラスチックとしての加工性が大幅に低下する。C-F結合を有するケイ素系ポリマーとしては、シリコンの側鎖のアルキル基にフッ素を導入したポリマーがあるが耐熱性は約300℃程度である。

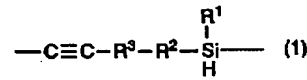
【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、耐熱性、耐燃焼性に優れたポリマーの開発に鋭意努力してきた。その結果、エチルシリル化合物より製造した分子内にアセチレン結合、Si-H結合を有する繰り返し単位を含むケイ素系ポリマーが極めて高い耐熱性を有することを見出した。さらにシリル化合物とC-F結合を有するジエチルシリル化合物より製造した、分子内にアセチレン結合、Si-H結合及びC-F結合を有する繰り返し単位を含むケイ素系ポリマーが極めて高い耐熱性、耐燃焼性を有することを見だし、本発明に到達した。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、一般式(1)【0005】

【化4】



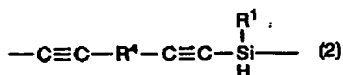
(式中、 R^1 は水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基、 R^2 は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、 R^3 は直結または炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、芳香族基が直接または架橋員を通して連結した基及び芳香族基が炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基と直接またはメチレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、カルボニル基、スルフィド基、シラネディル基などの架橋員を通して連結した基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 の各基はハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基などの置換基を含んでいてもよい。)で表される繰り返し単位を含む、アセチレン結合及びSi-H結合を有するケイ素系ポリマーを提供するものである。

【0006】また、本発明は一般式(1)における R^2 、 R^3 の両方またはいずれか一方が、少なくとも1個のC-F結合を有するものである一般式(1)で表される繰り返し単位を含む、アセチレン結合及びSi-H結合を有するケイ素系ポリマーを提供するものである。

【0007】また、本発明は $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{R}^1-\text{R}^1-\text{SiH}_2-\text{R}^1$ (式中、 R^1 は水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基、 R^2 は炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、 R^3 は直結または炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、芳香族基が直接または架橋員を通して連結した基及び芳香族基が炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基と直接またはメチレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、カルボニル基、スルフィド基、シラネディル基などの架橋員を通して連結した基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 の各基はハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシ基などの置換基を含んでいてもよい。)で表されるエチルシリル化合物を一種または二種以上の塩基性金属酸化物触媒の存在下で反応させることを特徴とする一般式(1)で表される繰り返し単位を含む、アセチレン結合及びSi-H結合を有するケイ素系ポリマーの製造方法である。また、本発明は一般式(2)

50 【0008】

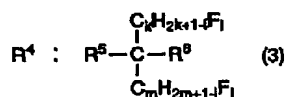
【化5】



(式中、R¹は水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基、R¹は少なくとも1個のC-F結合を有する炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、芳香族基が直接または架橋員を通して連結した基及び芳香族基が炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基と直接またはメチレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、カルボニル基、スルフィド基、シラネディル基などの架橋員を通して連結した基であり、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシル基などの置換基を含んでもよい。)で表される繰り返し単位を含む、アセチレン結合、Si-H結合及びC-F結合を有するケイ素系ポリマーを提供するものである。また、本発明は一般式(2)におけるR¹が一般式(3)

【0009】

【化6】



(式中、R¹、R⁶は炭素数1から28のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、芳香族基が直接または架橋員を通して連結した基であり、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシル基などの置換基を含んでもよい。k、mは0または10以下の正の整数、i、jは0または21以下の正の整数でi、jの両方が同時に0になることはない。)で表されるものである一般式

(2) (式中、R¹は水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基、R¹は少なくとも1個のC-F結合を有する炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、芳香族基が直接または架橋員を通して連結した基及び芳香族基が炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基と直接またはメチレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、カルボニル基、スルフィド基、シラネディル基などの架橋員を通して連結した基であり、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシル基などの置換基を含んでもよい。)で表される繰り返し単位を含む、アセチレン結合、Si-H結合及びC-F結合を有するケイ素系ポリマーを提供するものである。

【0010】また、本発明はR¹-SiH₃、(式中、R¹

は水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基であり、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシル基などの置換基を含んでもよい。)で表されるシリル化合物を一種または二種以上の塩基性金属酸化物触媒の存在下で、HC≡C-R¹-C≡CH

(式中、R¹は少なくとも1個のC-F結合を有する炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、芳香族基が直接または架橋員を通して連結した基及び芳香族基が炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基と直接またはメチレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、カルボニル基、スルフィド基、シラネディル基などの架橋員を通して連結した基であり、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシル基などの置換基を含んでもよい。)で表されるジエチニル化合物と反応させることを特徴とする一般式(2)で表される繰り返し単位を含む、アセチレン結合、Si-H結合及びC-F結合を有するケイ素系ポリマーの製造方法である。

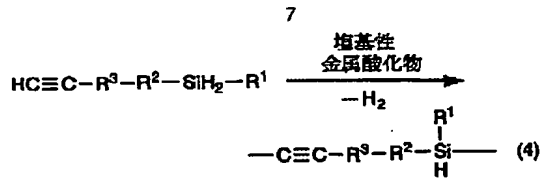
【0011】また、本発明はHC≡C-R¹-C≡C-SiH₂-R¹ (式中、R¹は水素原子または炭素数1から30のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基やナフチル基などの芳香族基、R¹は少なくとも1個のC-F結合を有する炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族基、芳香族基が直接または架橋員を通して連結した基及び芳香族基が炭素数1から30のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基と直接またはメチレン基、イソプロピリデン基、エーテル基、カルボニル基、スルフィド基、シラネディル基などの架橋員を通して連結した基であり、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシル基などの置換基を含んでもよい。ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、カルボキシル基などの置換基を含んでもよい。)で表されるジエチニルシリル化合物を一種または二種以上の塩基性金属酸化物触媒の存在下で反応させることを特徴とする一般式(2)で表される繰り返し単位を含む、アセチレン結合、Si-H結合及びC-F結合を有するケイ素系ポリマーの製造方法である。

【0012】

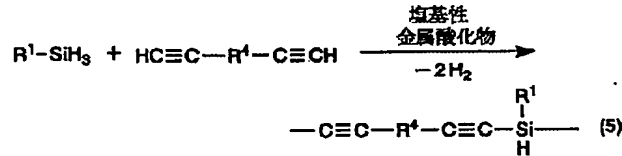
【発明の実施の形態】本発明の製造方法の特徴は、要約すると、反応式(4)

【0013】

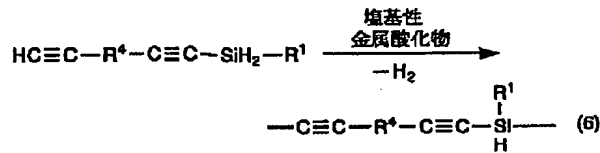
【化7】



で表されるように、 $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{R}^3-\text{R}^2-\text{SiH}_2-\text{R}^1$ *



で表されるように、 R^1-SiH_3 で表されるシリル化合物と、 $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{R}^4-\text{C}\equiv\text{CH}$ で表されるジエチニル化合物を塩基性金属酸化物の存在下で脱水素重合させる※

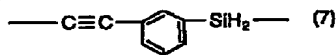


で表されるように、 $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{R}^4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiH}_2-\text{R}^1$ で表されるジエチニルシリル化合物を塩基性金属酸化物の存在下で脱水素重合させることによりアセチレン結合、 $\text{Si}-\text{H}$ 結合及び $\text{C}-\text{F}$ 結合を有する繰り返し単位を含む新規なケイ素系ポリマーが製造できることにある。

【0016】本発明における一般式(1)中の、 R^1 は直結とは、 R^1 が存在しない場合をいう。すなわち一般式(1)で $-\text{C}\equiv\text{C}-$ と R^1 が直接結合した場合をいい、一般式(1)が $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^2-\text{SiHR}^1-$ で表される場合のことである。本発明における一般式(1)で表される繰り返し単位を含む、アセチレン結合及び $\text{Si}-\text{H}$ 結合を有する新規なケイ素系ポリマーとは、具体的には繰り返し単位がエチニレン-1,3-フェニレンシリレン(化学式(7))

【0017】

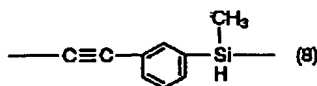
【化10】



、エチニレン-1,4-フェニレンシリレン、エチニレン-1,2-フェニレンシリレン、エチニレン-1,3-フェニレン(メチルシリレン)(化学式(8))

【0018】

【化11】



、エチニレン-1,4-フェニレン(メチルシリレ

※で表されるエチニルシリル化合物を塩基性金属酸化物の存在下で脱水素重合させることによりアセチレン結合および $\text{Si}-\text{H}$ 結合を有する繰り返し単位を含む新規なケイ素系ポリマーが製造できることにある。また、反応式(5)

【0014】

【化8】

※ことにより、または反応式(6)

【0015】

【化9】

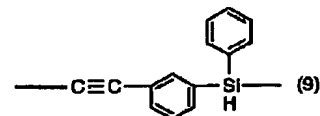
塩基性金属酸化物

【化12】

ン)、エチニレン-1,2-フェニレン(メチルシリレン)、エチニレン-1,3-フェニレン(フェニルシリレン)(化学式(9))

【0019】

【化12】



30

、エチニレン-1,4-フェニレン(フェニルシリレン)、エチニレン-1,2-フェニレン(フェニルシリレン)、エチニレン-1,3-フェニレン(ヘキシルシリレン)、エチニレン-1,3-フェニレン(ビニルシリレン)、エチニレン-1,3-フェニレン(エチニルシリレン)、エチニレン-1,3-フェニレン(2-プロペニルシリレン)、エチニレン-1,3-フェニレン(2-プロピニルシリレン)、エチニレン-1,3-フェニレン(トリフルオメチルシリレン)、エチニレン-1,3-フェニレン(3,3,3-トリフルオロプロピルシリレン)、エチニレン-1,3-フェニレン(4-メチルフェニルシリレン)(化学式(10))

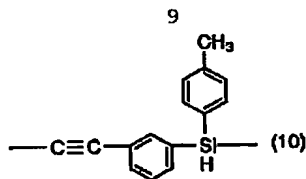
【0020】

【化13】

50

(6)

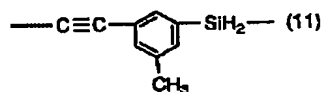
特開平9-143271



、エチニレン-1,3-フェニレン(4-ビニルフェニルシリレン)、エチニレン(5-メチル-1,3-フェニレン)シリレン、エチニレン(5-メチル-1,3-フェニレン)シリレン(化学式(11))

【0021】

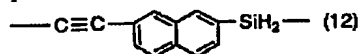
【化14】



、エチニレン(5-ヒドロキシ-1,3-フェニレン)シリレン、エチニレン-2,7-ナフチレンシリレン(化学式(12))

【0022】

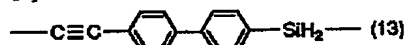
【化15】



、エチニレン-5,10-アントラセネディルシリレン、エチニレン-4,4'-ビフェニレンシリレン(化学式(13))

【0023】

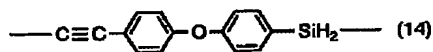
【化16】



、エチニレン-1,4-フェニレンメチレン-1',4'-フェニレンシリレン、エチニレン-1,4-フェニレン-2,2-プロピリデン-1',4'-フェニレンシリレン、エチニレン-1,4-フェニレンオキシ-1',4'-フェニレンシリレン(化学式(14))

【0024】

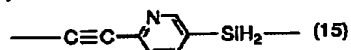
【化17】



、エチニレン-2,5-ピリジネディルシリレン(化学式(15))

【0025】

【化18】

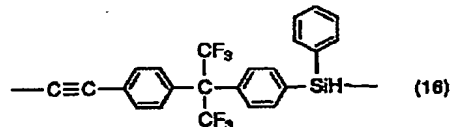


、エチニレン-2,5-チオフェネディルシリレンまたは1,4-1-ブチルシリレン、エチニレン-1,4-

10
-フェニレン-2,2-ヘキサフルオロプロピリデン-1',4'-フェニレン(フェニルシリレン)(化学式(16))

【0026】

【化19】

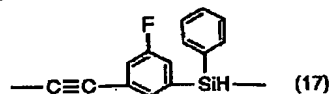


10

、エチニレン-1,4-フェニレン-2,2-ヘキサフルオロプロピリデン-1',4'-フェニレン(メチルシリレン)、エチニレン-1,4-フェニレン-2,2-ヘキサフルオロプロピリデン-1',4'-フェニレンシリレン、エチニレン(3-フルオロ-1,5-フェニレン)シリレン、エチニレン(3-フルオロ-1,5-フェニレン)(メチルシリレン)、エチニレン(3-フルオロ-1,5-フェニレン)(フェニルシリレン)(化学式(17))

20 【0027】

【化20】

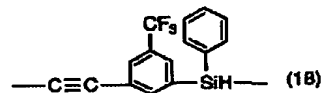


、エチニレン(3-トリフルオロメチル-1,5-フェニレン)シリレン、エチニレン(3-トリフルオロメチル-1,5-フェニレン)エチニレン(メチルシリレン)、エチニレン(3-トリフルオロメチル-1,5-フェニレン)(フェニルシリレン)(化学式(18))

30

【0028】

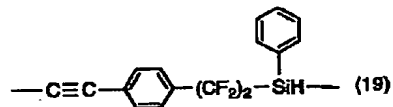
【化21】



、エチニレン-1,4-フェニレンテトラフルオロエチレン(フェニルシリレン)(化学式(19))

【0029】

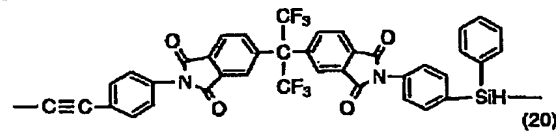
40 【化22】



、化学式(20)

【0030】

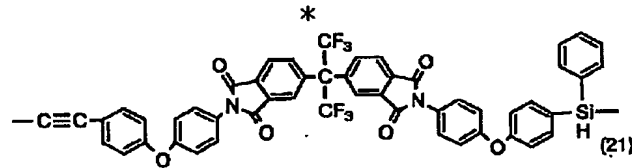
【化23】



または化学式(21)

【0031】

*【化24】

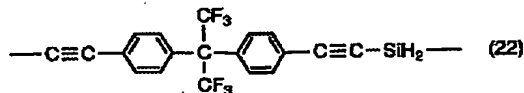


などが挙げられる。

【0032】また、本発明における一般式(2)で表される繰り返し単位を含む、アセチレン結合、Si-H結合及びC-F結合を有する新規なケイ素系ポリマーとは、具体的には繰り返し単位がエチニレン-1,4'-フェニレン-2,2'-ヘキサフルオロプロピリデン-1',4'-フェニレンエチニレンシリレン(化学式(22))

【0033】

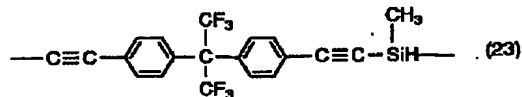
【化25】



、エチニレン-1,3'-フェニレン-2,2'-ヘキサフルオロプロピリデン-1',3'-フェニレンエチニレンシリレン、エチニレン-1,4'-フェニレン-2,2'-ヘキサフルオロプロピリデン-1',4'-フェニレンエチニレン(メチルシリレン)(化学式(23))、

【0034】

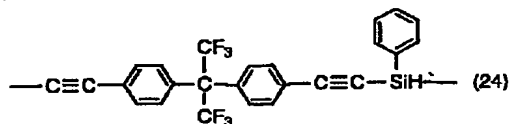
【化26】



、エチニレン-1,3'-フェニレン-2,2'-ヘキサフルオロプロピリデン-1',3'-フェニレンエチニレン(メチルシリレン)、エチニレン-1,4'-フェニレン-2,2'-ヘキサフルオロプロピリデン-1',4'-フェニレンエチニレン(フェニルシリレン)(化学式(24))

【0035】

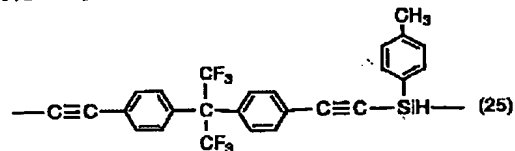
【化27】



、エチニレン-1,3'-フェニレン-2,2'-ヘキサフルオロプロピリデン-1',3'-フェニレンエチニレン(フェニルシリレン)、エチニレン-1,4'-フェニレン-2,2'-ヘキサフルオロプロピリデン-1',4'-フェニレンエチニレン(n-ヘキシルシリレン)、エチニレン-1,4'-フェニレン-2,2'-ヘキサフルオロプロピリデン-1',4'-フェニレンエチニレン(トリフルオロメチルシリレン)、エチニレン-1,4'-フェニレン-2,2'-ヘキサフルオロプロピリデン-1',4'-フェニレンエチニレン(3,3,3-トリフルオロプロピルシリレン)、エチニレン-1,4'-フェニレン-2,2'-ヘキサフルオロプロピリデン-1',4'-フェニレンエチニレン(ビニルシリレン)、エチニレン-1,4'-フェニレン-2,2'-ヘキサフルオロプロピリデン-1',4'-フェニレンエチニレン(アリルシリレン)、エチニレン-1,4'-フェニレン-2,2'-ヘキサフルオロプロピリデン-1',4'-フェニレンエチニレン(エチニルシリレン)、エチニレン-1,4'-フェニレン-2,2'-ヘキサフルオロプロピリデン-1',4'-フェニレンエチニレン(2-プロピニルシリレン)、エチニレン-1,4'-フェニレン-2,2'-ヘキサフルオロプロピリデン-1',4'-フェニレンエチニレン(4-メチルフェニルシリレン)(化学式(25))

【0036】

【化28】



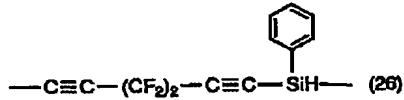
、エチニレン-1,4'-フェニレン-2,2'-ヘキサフルオロプロピリデン-1',4'-フェニレンエチニレン(4-トリフルオロメチルフェニルシリレン)、エチニレン-1,4'-フェニレン-2,2'-ヘキサフルオロプロピリデン-1',4'-フェニレンエチニレン(4-ビニルフェニルシリレン)、エチニレン-1,4'-フェニレン-2,2'-ヘキサフルオロプロピリデン-1',4'-フ

13

エチレンエチニレン (4-エチニルフェニルシリレン)、テトラフルオロ-1,5-ヘキサジニレン (フェニルシリレン) (化学式 (26))

【0037】

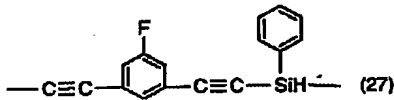
【化29】



、3,3,4,4-トリフルオロ-4-トリフルオロメチル-1,5-ヘキサジニレン (フェニルシリレン)、エチニレン-1,4-フェニレン (1,1-ジフルオロ-2,2-プロピニレン) (フェニルシリレン)、エチニレン (3-フルオロ-1,5-フェニレン) エチニレン (フェニルシリレン) (化学式 (27))

【0038】

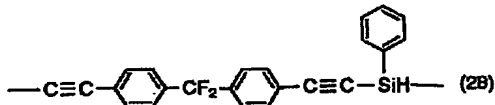
【化30】



、エチニレン (3-トリフルオロメチル-1,5-フェニレン) エチニレン (フェニルシリレン)、エチニレン-1,4-フェニレンジフルオロメチレン-1',4'-フェニレンエチニレン (フェニルシリレン) (化学式 (28))

【0039】

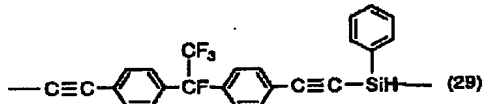
【化31】



、エチニレン-1,4-フェニレン-1,1-テトラフルオロエチリデン-1',4'-フェニレンエチニレン (フェニルシリレン) (化学式 (29))

【0040】

【化32】

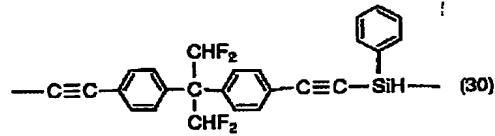


、エチニレン-1,4-フェニレン (2,2,2-トリフルオロ-1,1-エチリデン)-1',4'-フェニレンエチニレン (フェニルシリレン)、エチニレン-1,4-フェニレン (1,1,3,3-テトラフルオロ-2,2-プロピリデン)-1',4'-フェニレンエチニレン (フェニルシリレン) (化学式 (30))

【0041】

【化33】

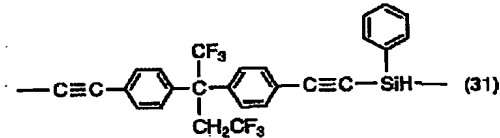
14



、エチニレン-1,4-フェニレン (1,3-ジフルオロ-2,2-プロピリデン)-1',4'-フェニレンエチニレン (フェニルシリレン)、エチニレン-1,4-フェニレン (1,1,1-トリフルオロ-2,2-プロピリデン)-1',4'-フェニレンエチニレン (フェニルシリレン)、エチニレン-1,4-フェニレン (4,4,4-トリフルオロ-2,2-ブチリデン)-1',4'-フェニレンエチニレン (フェニルシリレン) (化学式 (31))

【0042】

【化34】



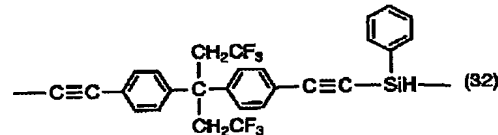
20

、エチニレン-1,4-フェニレン (1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2,2-ブチリデン)-1',4'-フェニレンエチニレン (フェニルシリレン)、エチニレン-1,4-フェニレン (オクタフルオロ-2,2-ブチリデン)-1',4'-フェニレンエチニレン (フェニルシリレン)、エチニレン-1,4-フェニレン (1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-3,3-ペンチリデン)-1',4'-フェニレンエチニレン (フェニルシリレン) (化学式 (32))

30

【0043】

【化35】

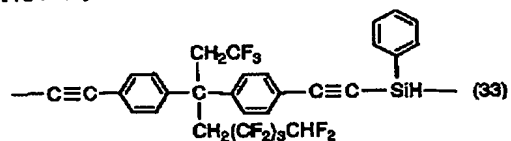


40

、エチニレン-1,4-フェニレン (パーフルオロ-3,3-ペンチリデン)-1',4'-フェニレンエチニレン (フェニルシリレン)、エチニレン-1,4-フェニレン (1,1,5,5,5-ペンタフルオロ-2,2-ペンチリデン)-1',4'-フェニレンエチニレン (フェニルシリレン)、エチニレン-1,4-フェニレン (1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,2-ペンチリデン)-1',4'-フェニレンエチニレン (フェニルシリレン)、エチニレン-1,4-フェニレン (1,1,1,5,5,6,6,7,7,8,8-ウンデカフルオロ-3,3-オクチリデン)-1',4'-フェニレンエチニレン (フェニルシリレン) (化学式 (33))

50 【0044】

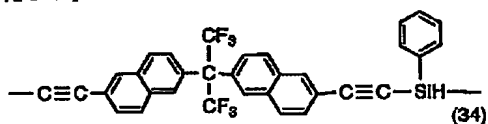
【化36】



、エチニレン-2,6-ナフチレン-2,2-ヘキサフル
オロプロピリデン-2',6'-ナフチレンエチニレン
(フェニルシリレン) (化学式(34))

【0045】

【化37】



、化学式(37)

【0048】

、化学式(38)

【0049】

、化学式(39)

【0050】

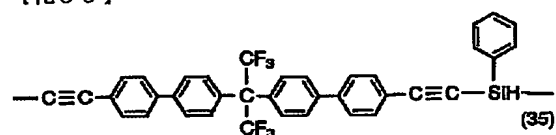
、化学式(40)

【0051】

*、エチニレン-2,7-ナフチレン-2,2-ヘキサフル
オロプロピリデン-2',7'-ナフチレンエチニレン
(フェニルシリレン)、エチニレン-4,4'-ビフェニ
レン-2,2-ヘキサフルオロプロピリデン-4'',
4'''-ビフェニレンエチニレン (フェニルシリレン)
(化学式(35))

【0046】

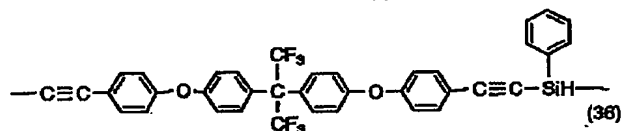
【化38】



、化学式(36)

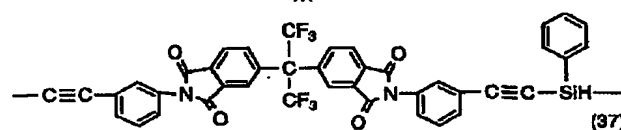
【0047】

* 【化39】



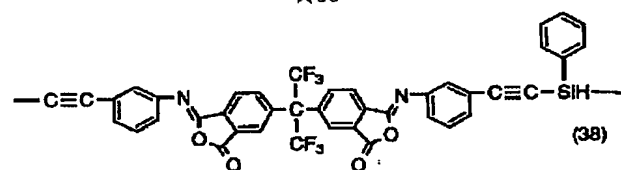
※【化40】

※



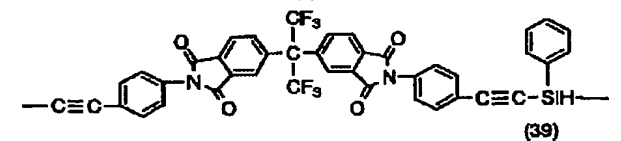
★【化41】

★30

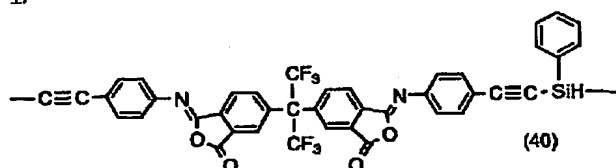


☆【化42】

☆

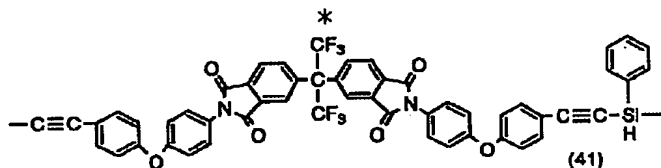


【化43】



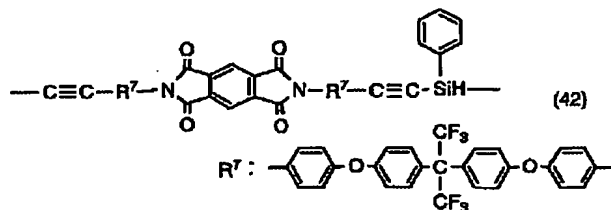
化学式 (41)
【0052】

※【化44】



または化学式 (42)
【0053】

※【化45】



などが挙げられる。本発明における新規なケイ素系ポリマーは、一種または二種以上のこれらの繰り返し単位を含むものであり、本願で言及している以外の他の構造から成る繰り返し単位を含むこともできる。

【0054】一般式(1)で表される繰り返し単位を含む、アセチレン結合及びSi-H結合を有する新規なケイ素系ポリマーおよび一般式(2)で表される繰り返し単位を含む、アセチレン結合、Si-H結合およびC-F結合を有する新規なケイ素系ポリマーを製造する方法を説明する。反応装置は原料を供給する部分、反応容器内部の攪拌装置、反応容器の温度を制御する部分などからなる。

【0055】反応式(4)、反応式(5)および反応式(6)で使用し得る触媒としては、先に本発明者らが述べているように(特開平5-236445)、単一の金属元素からなる塩基性酸化物と、その塩基性酸化物を含む複合酸化物とに大別できる。塩基性酸化物の具体例としては、アルカリ金属酸化物(Li₂O、Na₂O、K₂O、Rb₂O、Cs₂O)、アルカリ土類金属酸化物(BeO、MgO、CaO、SrO、BaO、RaO)、ランタノイド酸化物(La₂O₃、CeO₂、Pr₂O₃、Nd₂O₃、Sm₂O₃、Eu₂O₃、Gd₂O₃、Tb₂O₃、Dy₂O₃、Ho₂O₃、Er₂O₃、Tm₂O₃、Yb₂O₃、Lu₂O₃)、酸化スカンジウム、酸化イットリウム、酸化トリウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化銅、酸化亜鉛、酸化カドミウムなどがある。

【0056】本発明に用いられる塩基性酸化物を含む複

合酸化物の具体例としては、シリカとの複合酸化物としては、Li₂O-SiO₂、Na₂O-SiO₂、K₂O-SiO₂、Rb₂O-SiO₂、Cs₂O-SiO₂、BeO-SiO₂、MgO-SiO₂、CaO-SiO₂、SrO-SiO₂、BaO-SiO₂、RaO-SiO₂、La₂O₃-SiO₂、Sc₂O₃-SiO₂、Y₂O₃-SiO₂、ThO₂-SiO₂、ZnO-SiO₂などがあり、アルミナとの複合酸化物としては、Li₂O-Al₂O₃、Na₂O-Al₂O₃、K₂O-Al₂O₃、Rb₂O-Al₂O₃、Cs₂O-Al₂O₃、BeO-Al₂O₃、MgO-Al₂O₃、CaO-Al₂O₃、SrO-Al₂O₃、BaO-Al₂O₃、RaO-Al₂O₃、La₂O₃-Al₂O₃、Sc₂O₃-Al₂O₃、Y₂O₃-Al₂O₃、ThO₂-Al₂O₃、ZrO₂-Al₂O₃、ZnO-Al₂O₃などがある。

【0057】マグネシアとの複合酸化物としては、Li₂O-MgO、Na₂O-MgO、K₂O-MgO、Rb₂O-MgO、Cs₂O-MgO、BeO-MgO、CaO-MgO、SrO-MgO、BaO-MgO、RaO-MgO、La₂O₃-MgO、Sc₂O₃-MgO、Y₂O₃-MgO、ThO₂-MgO、ZrO₂-MgO、ZnO-MgOなどがあり、シリカ-アルミナとの複合酸化物としては、Li₂O-SiO₂-Al₂O₃、Na₂O-SiO₂-Al₂O₃、K₂O-SiO₂-Al₂O₃、Rb₂O-SiO₂-Al₂O₃、Cs₂O-SiO₂-Al₂O₃、BeO-SiO₂-Al₂O₃、MgO-SiO₂-Al₂O₃、CaO-SiO₂-Al₂O₃、SrO-Si

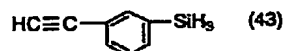
$O_2-Al_2O_3$, $BaO-SiO_2-Al_2O_3$, $RaO-SiO_2-Al_2O_3$, $La_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$, $Sc_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$, $Y_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$, $ThO_2-SiO_2-Al_2O_3$, $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$, $ZnO-SiO_2-Al_2O_3$ などがあり、シリカ-マグネシアとの複合酸化物としては、 Li_2O-SiO_2-MgO , Na_2O-SiO_2-MgO , K_2O-SiO_2-MgO , Rb_2O-SiO_2-MgO , Cs_2O-SiO_2-MgO , $BeO-SiO_2-MgO$, $CaO-SiO_2-MgO$, $SrO-SiO_2-MgO$, $BaO-SiO_2-MgO$, $RaO-SiO_2-MgO$, $La_2O_3-SiO_2-MgO$, $Sc_2O_3-SiO_2-MgO$, $Y_2O_3-SiO_2-MgO$, ThO_2-SiO_2-MgO , ZrO_2-SiO_2-MgO , $ZnO-SiO_2-MgO$ などがあり、マグネシア-アルミナとの複合酸化物としては、 $Li_2O-MgO-Al_2O_3$, $Na_2O-MgO-Al_2O_3$, $K_2O-MgO-Al_2O_3$, $Rb_2O-MgO-Al_2O_3$, $Cs_2O-MgO-Al_2O_3$, $BeO-MgO-Al_2O_3$, $CaO-MgO-Al_2O_3$, $SrO-MgO-Al_2O_3$, $BaO-MgO-Al_2O_3$, $RaO-MgO-Al_2O_3$, $La_2O_3-MgO-Al_2O_3$, $Sc_2O_3-MgO-Al_2O_3$, $Y_2O_3-MgO-Al_2O_3$, $ThO_2-MgO-Al_2O_3$, $ZrO_2-MgO-Al_2O_3$, $ZnO-MgO-Al_2O_3$ などがある。

【0058】通常これらの金属酸化物は、使用前に活性化処理する。100～800℃の温度範囲で、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス雰囲気または減圧下にて1～20時間熱処理後、使用する。また目的とする金属酸化物は、相当する金属の硝酸塩、炭酸塩および水酸化物等を上述の条件で熱分解することによっても製造できる。触媒の量は、原料の $HC\equiv C-R^1-R^2-SiH_2-R^3$ で表されるエチニルシラン化合物、 $HC\equiv C-R^1-C\equiv C-SiH_2-R^3$ で表されるジエチニル化合物または $HC\equiv C-R^1-C\equiv C-SiH_2-R^3$ で表されるジエチニルシル化合物1molに対して0.1～100mol、好ましくは0.5～10molである。

【0059】一般式(1)で表される繰返し単位を含む、アセチレン結合および $Si-H$ 結合を有するケイ素系ポリマーを、 $HC\equiv C-R^1-SiH_2-R^2$ で表されるエチニルシラン化合物より製造する方法を詳細に説明する。原料の $HC\equiv C-R^1-SiH_2-R^2$ で表されるエチニルシラン化合物は、具体的には、 m -エチニルフェニルシラン (化学式(43))

【0060】

【化46】



、 p -エチニルフェニルシラン、 o -エチニルフェニルシラン、 m -エチニルフェニル (メチルシラン) (化学式(44))

10

20

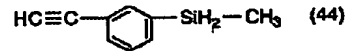
30

40

50

【0061】

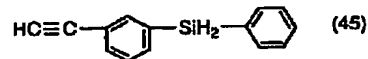
【化47】



、 p -エチニルフェニル (メチルシラン)、 o -エチニルフェニル (メチルシラン)、 m -エチニルフェニル (フェニルシラン) (化学式(45))

【0062】

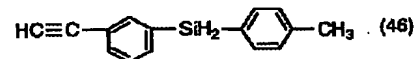
【化48】



、 p -エチニルフェニル (フェニルシラン)、 o -エチニルフェニル (フェニルシラン)、 m -エチニルフェニル (ヘキシル) シラン、 m -エチニルフェニル (ビニル) シラン、 m -エチニルフェニル (エチニル) シラン、 m -エチニルフェニル (2-ブプロベニル) シラン、 m -エチニルフェニル (2-ブプロビニル) シラン、 m -エチニルフェニル (トリフルオロメチル) シラン、 m -エチニルフェニル (3,3,3-トリフルオロプロピル) シラン、 m -エチニルフェニル (p -メチルフェニル) シラン (化学式(46))

【0063】

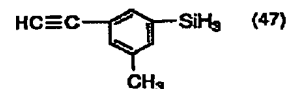
【化49】



、(m -エチニルフェニル) (p -ビニルフェニル) シラン、3-エチニル-5-メチルフェニルシラン、(化学式(47))

【0064】

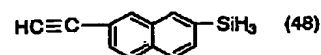
【化50】



、3,5-ジシリル-エチニルベンゼン、3-エチニル-5-ヒドロキシフェニルシラン、2-エチニル-7-シリルナフタレン (化学式(48))

【0065】

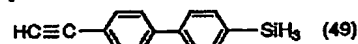
【化51】



、5-エチニル-10-シリルアントラセン、4-エチニル-4'-シリルビフェニル (化学式(49))

【0066】

【化52】



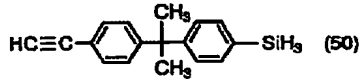
、(4-エチニルフェニル) (4'-シリルフェニル)

21

メタン、2-(4-エチニルフェニル)-2-(4'-シリルフェニル)プロパン(化学式(50))

【0067】

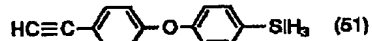
【化53】



、(4-エチニルフェニル)(4'-シリルフェニル)エーテル(化学式(51))

【0068】

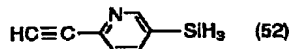
【化54】



、2-エチニル-5-シリルピリジン(化学式(52))

【0069】

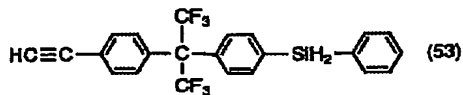
【化55】



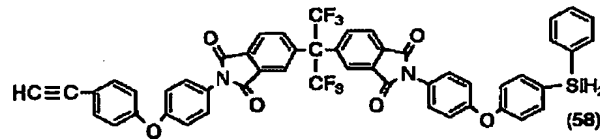
、2-エチニル-5-シリルチオフェン、4-シリル-1-ブチン、4-エチニルフェニレン-2,2-ヘキサフルオロプロピリデン-1',4'-フェニレンシラン、4-エチニルフェニレン-2,2-ヘキサフルオロプロピリデン-1',4'-フェニレン(メチルシラン)、4-エチニルフェニレン-2,2-ヘキサフルオロプロピリデン-1',4'-フェニレン(フェニルシラン)(化学式(53))

【0070】

【化56】



、3-フルオロ-5-シリルエチニルベンゼン、3-フルオロ-(5-メチルシリレン)エチニルベンゼン、3*



などが挙げられる。

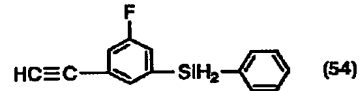
【0076】本反応は、無溶媒もしくは溶媒中で反応させることができる。容器内に原料の $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{R}^1-\text{SiH}_2-\text{R}^2$ で表されるエチニルシラン化合物および活性化処理を行った塩基性金属酸化物触媒、さらに必要に応じて溶媒を仕込む。これらの容器への仕込の順序は特に限定するものではない。反応溶液を所定の温度に制御しつつ、攪拌しながら所定の時間反応させる。所定の反応時間後、濾過により触媒を分離する。さらに、減圧蒸留

22

*-フルオロ-(5-フェニルシリレン)エチニルベンゼン(化学式(54))

【0071】

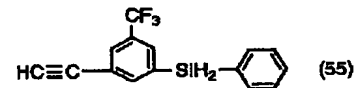
【化57】



、3-トリフルオロメチル-5-シリルエチニルベンゼン、3-トリフルオロメチル(5-メチルシリレン)エチニルベンゼン、3-トリフルオロメチル-(5-フェニルシリレン)エチニルベンゼン(化学式(55))

【0072】

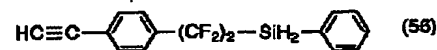
【化58】



、4-エチニルフェニレンテトラフルオロエチレン(フェニルシラン)(化学式(56))

【0073】

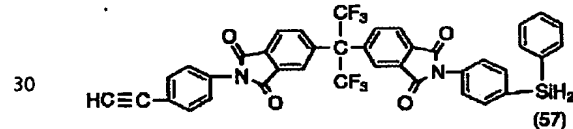
【化59】



、化学式(57)

【0074】

【化60】



または化学式(58)

【0075】

【化61】

により溶媒を除去もしくは貧溶媒中で分散させることにより反応液からポリマーを析出分離する。

【0077】容器内は高純度窒素あるいは高純度アルゴンなどの不活性ガスで置換することが望ましい。溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンのような芳香族炭化水素系溶媒や、ジエチルエーテル、n-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンのようなエーテル系溶媒や、ジクロロメタン、クロロホルムのような含ハロゲン溶媒や、N-メチルピロリ

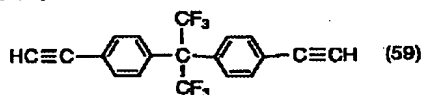
ドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドのような有機極性溶媒及びこれらの混合溶媒が使用できる。溶媒の量は原料のエチニルシラン化合物 1 mmol に対して 0.1~20 ml が好ましい。また、溶媒に含まれる水分が触媒の活性を低下させる場合があるので、溶媒は予め脱水乾燥したものをを用いるのが好ましい。

【0078】反応温度は 0~150℃、より好ましくは 25~100℃である。反応圧力は特に限定されず、常圧で実施できる。反応時間は反応温度などにより異なるが 1~100 時間が適切である。ポリマーを析出分離する場合に使用できる貧溶媒にはペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素やメタノール、エタノール、プロパノールなどの脂肪族アルコールが挙げられる。

【0079】次に、一般式(2)で表される繰返し単位を含む、アセチレン結合、Si-H結合及びC-F結合を有する新規なケイ素系ポリマーを、 R^1-SiH_3 で表されるシリル化合物と、 $HC\equiv C-R'-C\equiv CH$ で表されるジエチニル化合物より製造する方法を詳細に説明する。原料の R^1-SiH_3 で表されるシリル化合物は、具体的には、n-ヘキシルシラン、フェニルシラン、p-シリルトルエン、p-シリル- α, α, α -トリフルオロトルエン、p-シリルスチレン、p-シリルエチルベンゼンなどが挙げられる。原料の $HC\equiv C-R'-C\equiv CH$ で表されるジエチニル化合物は、具体的には、2,2-ビス(4-エチニルフェニル)ヘキサフルオロプロピリデン(化学式(59))

【0080】

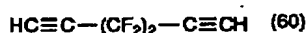
【化62】



、2,2-ビス(3-エチニルフェニル)ヘキサフルオロプロピリデン、3,3,4,4-テトラフルオロ-1,5-ヘキサジイン(化学式(60))

【0081】

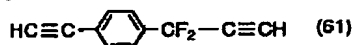
【化63】



、3,3,4-トリフルオロ-3-トリフルオロメチル-1,5-ヘキサジイン、1- α, α -ジフルオロ-2-プロピニル(4-エチニル)ベンゼン(化学式(61))

【0082】

【化64】



、3,5-ジエチニルフルオロベンゼン、3,5-ジエチニル- α, α, α -トリフルオロトルエン、ビス(4-エ

10

20

30

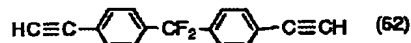
40

50

チニルフェニル)ジフルオロメチレン(化学式(62))

【0083】

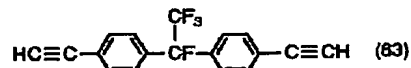
【化65】



、1,1-ビス(4-エチニルフェニル)テトラフルオロエチリデン(化学式(63))

【0084】

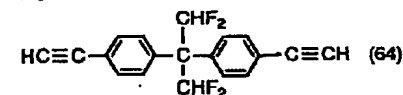
【化66】



、1,1-ビス(4-エチニルフェニル)-2,2,2-トリフルオロエチリデン、2,2-ビス(4-エチニルフェニル)-1,1,3,3-テトラフルオロプロピリデン(化学式(64))

【0085】

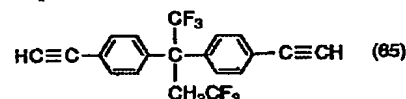
【化67】



、2,2-ビス(4-エチニルフェニル)-1,3-ジフルオロプロピリデン、2,2-ビス(4-エチニルフェニル)-1,1,1-トリフルオロプロピリデン、2,2-ビス(4-エチニルフェニル)-1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2,2-ブチリデン(化学式(65))

【0086】

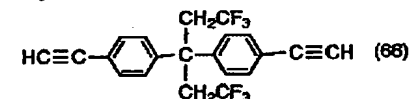
【化68】



、2,2-ビス(4-エチニルフェニル)-4,4,4-トリフルオロブチリデン、2,2-ビス(4-エチニルフェニル)-オクタフルオロブチリデン、3,3-ビス(4-エチニルフェニル)-1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロベンチリデン(化学式(66))

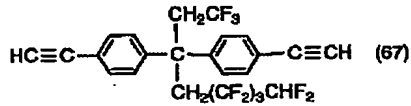
【0087】

【化69】

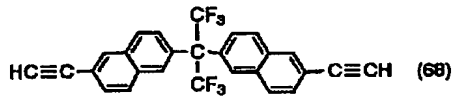


、3,3-ビス(4-エチニルフェニル)デカフルオロベンチリデン、2,2-ビス(4-エチニルフェニル)-1,1,5,5,5-ペンタフルオロベンチリデン、2,2-ビス(4-エチニルフェニル)-1,1,1,5,5,5-

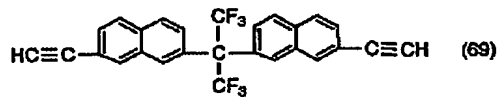
ヘキサフルオロベンチリデン、3,3-ビス(4-エチニルフェニル)-1,1,1,5,5,6,6,7,7,8,8-ウンデカフルオロオクチリデン(化学式(67))
[0088]
[化70]



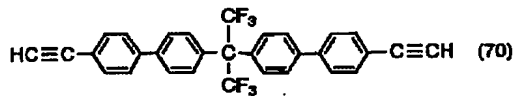
、化学式(68)
[0089]
[化71]



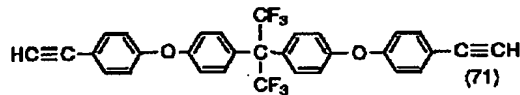
、化学式(69)
[0090]
[化72]



、化学式(70)
[0091]
[化73]

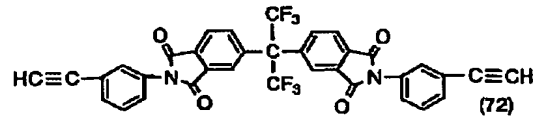


、化学式(71)
[0092]
[化74]

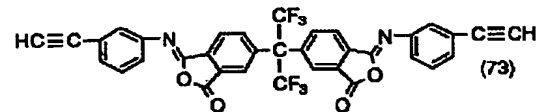


または化学式(77)
[0098]

*、化学式(72)
[0093]
[化75]

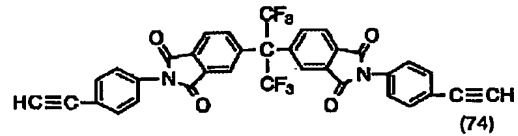


、化学式(73)
10 [0094]
[化76]



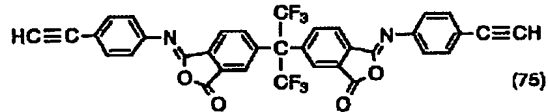
、化学式(74)
[0095]
[化77]

20

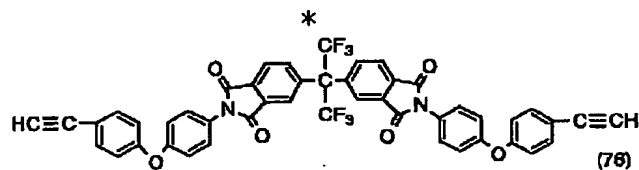


、化学式(75)
[0096]
[化78]

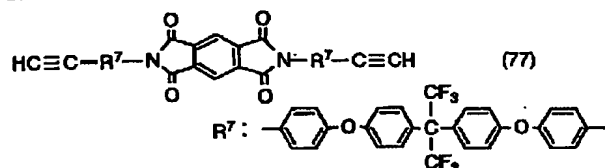
30



、化学式(76)
[0097]
[化79]



[化80]



などが挙げられる。これらの化合物はC-F結合を有しないジエチニル化合物、具体的には、m-ジエチニルベンゼン、p-ジエチニルベンゼン、o-ジエチニルベンゼン、2,4-ジエチニルトルエン、2,6-ジエチニルナフタレン、2,7-ジエチニルナフタレン、4,4'-ジエチニルビフェニル、ビス(4-エチニルフェニル)メチレン、2,2'-ビス(4-エチニルフェニル)プロピリデン、ビス(4,4'-エチニルフェニル)エーテル、ビス(4-エチニルフェニル)スルフィド、ビス(4-エチニルフェニル)スルホン、3,5-ジエチニルトルエン、3,5-ジエチニルピリジン、2,5-ジエチニルチオフェン等と混合して使用することもできる。

【0099】本反応は、無溶媒もしくは溶媒中で反応させることができる。容器内に原料のR¹-SiH₃で表されるシリル化合物、HC≡C-R⁴-C≡CHで表されるジエチニル化合物および活性化処理を行った塩基性金属触媒、さらに必要に応じて溶媒を仕込む。これらの容器への仕込の順序は特に限定するものではない。反応溶液を所定の温度に制御しつつ、攪拌しながら所定の時間反応させる。所定の反応時間後、濾過により触媒を分離する。さらに、減圧蒸留により溶媒を除去もしくは貧溶媒中で分散させることにより反応液からポリマーを分離する。

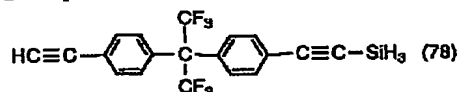
【0100】容器内は高純度窒素あるいは高純度アルゴンなどの不活性ガスで置換することが望ましい。溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンのような芳香族炭化水素系溶媒や、ジエチルエーテル、n-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンのようなエーテル系溶媒や、ジクロロメタン、クロロホルムのような含ハロゲン溶媒や、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドのような有機極性溶媒及びこれらの混合溶媒が使用できる。溶媒の量は原料のシリル化合物もしくはジエチニル化合物1mmolに対して0.1~20mlが好ましい。また、溶媒に含まれる水分が触媒の活性を低下させる場合があるので、溶媒は予め脱水乾燥したものをを用いるのが好ましい。反応温度は0~150℃、より好ましくは25~100℃である。反応圧力は特に限定されず、常圧で実施できる。反応時間は反応温度などにより異なるが1~100時間が適切である。

【0101】最後に、一般式(2)で表される繰り返し単位を含む、アセチレン結合、Si-H結合及びC-F結合を有する新規なケイ素系ポリマーを、HC≡C-R

4'-C≡C-SiH₂-R¹で表されるジエチニルシリル化合物より製造する方法を詳細に説明する。原料のHC≡C-R⁴-C≡C-SiH₂-R¹で表されるジエチニルシリル化合物は、具体的には、4'-エチニルフェニレン-2,2-ヘキサフルオロプロピリデン-1,4-フェニレンエチニレンシラン(化学式(78))

【0102】

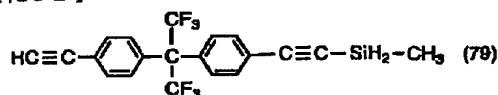
【化81】



、3'-エチニルフェニレン-2,2-ヘキサフルオロプロピリデン-1,3-フェニレンエチニレンシラン、4'-エチニルフェニレン-2,2-ヘキサフルオロプロピリデン-1,4-フェニレンエチニレン(メチルシラン)(化学式(79))

【0103】

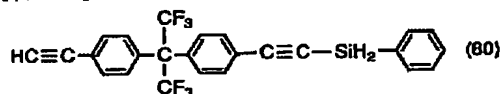
【化82】



30、3'-エチニルフェニレン-2,2-ヘキサフルオロプロピリデン-1,3-エチニレン(メチルシラン)、4'-エチニルフェニレン-2,2-ヘキサフルオロプロピリデン-1,4-フェニレンエチニレン(フェニルシラン)(化学式(80))

【0104】

【化83】



40、3'-エチニルフェニレン-2,2-ヘキサフルオロプロピリデン-1,3-フェニレンエチニレン(フェニルシラン)、4'-エチニルフェニレン-2,2-ヘキサフルオロプロピリデン-1,4-フェニレンエチニレン(トリフルオロメチルシラン)、4'-エチニルフェニレン-2,2-ヘキサフルオロプロピリデン-1,4-フェニレンエチニレン(ビニルシラン)、4'-エチニルフェニレン-2,2-ヘキサフルオロプロピリデン-1,4-フェニレンエチニレン(アリルシラン)、4'-エチニルフェニレン-2,2-ヘキサフルオロプロピリデ

50

ン-1,4-フェニレンエチニレン(エチニルシラン)、4'-エチニルフェニレン-2,2-ヘキサフルオロプロピリデン-1,4-フェニレンエチニレン(2-プロピニルシラン)などが挙げられる。

【0105】本反応は、無溶媒もしくは溶媒中で反応させることができる。容器内に原料の $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{R}'-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiH}_2-\text{R}^1$ で表されるジエチニルシリル化合物および活性化処理を行った塩基性金属酸化物触媒、さらに必要に応じて溶媒を仕込む。これらの容器への仕込の順序は特に限定するものではない。反応溶液を所定の温度に制御しつつ、攪拌しながら所定の時間反応させる。所定の反応時間後、濾過により触媒を分離する。さらに、減圧蒸留により溶媒を除去もしくは貧溶媒中で分散させることにより反応液からポリマーを分離する。

【0106】容器内は高純度窒素あるいは高純度アルゴンなどの不活性ガスで置換することが望ましい。溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンのような芳香族炭化水素系溶媒や、ジエチルエーテル、n-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンのようなエーテル系溶媒や、ジクロロメタン、クロロホルムのような含ハロゲン溶媒や、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドのような有機極性溶媒及びこれらの混合溶媒が使用できる。溶媒の量は原料のジエチニルシリル化合物1mmolに対して0.1~20mlが好ましい。また、溶媒に含まれる水分が触媒の活性を低下させる場合があるので、溶媒は予め脱水乾燥したものをを用いるのが好ましい。

【0107】反応温度は0~150℃、より好ましくは25~100℃である。反応圧力は特に限定されず、常圧で実施できる。反応時間は反応温度などにより異なるが1~100時間が適切である。本発明は、一般式(1)、一般式(2)、一般式(3)の繰り返し単位と、本願において言及した以外の繰り返し単位からなる共重合体であってもよい。

【0108】

【実施例】以下、本発明を実施例によって説明する。

実施例1

粒径が30~60メッシュの水酸化マグネシウム7.2gを石英焼成管に仕込み、0.3mmHgの減圧下において350℃で3時間熱分解して5.0gの酸化マグネシウムを得た。100mlのガラス製容器の内部に磁気攪拌子を設置し、容器内を高純度窒素ガスで置換した。続いて容器内に原料のm-エチニルフェニルシラン3.9g(30mmol)及び溶媒としてトルエン40mlを仕込み、攪拌しながら先に得た酸化マグネシウム5.0gを窒素シール下で加えた。30℃で1時間、40℃で1時間、50℃で1時間、60℃で1時間、さらに80℃で2時間攪拌後、反応液をガラスフィルターで濾過し触媒を除去した。さらに反応液を濃縮後、ヘプタ

ン200ml中でポリマーを析出させ、1.2gの目的生成物であるポリ(エチニレン-1,3-フェニレンシリレン)が得られた。収率は31%であった。

【0109】GPC(ゲル透過クロマトグラフィー)によるポリスチレン換算の重量平均分子量は、4200であった。元素分析の測定値は、炭素72.6%(理論値73.8%)、水素5.1%(理論値4.6%)であり、測定値は、測定誤差の範囲で理論値とよく一致している。

$^1\text{H-NMR}$ (ppm, CDCl_3) 3.2($\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$), 4.3($-\text{SiH}_2-$), 4.8(SiH_2), 5.1(SiH), 7.2~8.1(Ph-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (ppm, CDCl_3) 78.4($-\text{C}\equiv\text{CH}$), 82.4($-\text{C}\equiv\text{CH}$), 87.6($\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-$), 108.0($\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-$), 122.5(Ph), 128~131(Ph), 136.2(Ph), 139.5(Ph).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (ppm, CDCl_3) -59.7($-\text{SiH}_2-$), -60.0($-\text{SiH}_2-\text{P}$ h), -63.8($>\text{SiH}-\text{Ph}$).

【0110】IR(cm^{-1}) 702(m), 784(s), 860(m), 934(s), 1063(w), 1151(w), 1600(w), 2182(s), 3084(m), 3312(w).

【0111】次に、この新規なケイ素系ポリマーの熱物性をTGA-DTAにより測定した。アルゴン雰囲気におけるTd(5%重量減少温度)は820℃であった。この値は、ポリイミド(商品名キャプトン)のアルゴン雰囲気中におけるTdの586℃よりも優れており、本発明におけるアセチレン結合及びSi-H結合を有する繰り返し単位を含む新規なケイ素系ポリマーが耐熱性に極めて優れていることを示している。

【0112】実施例2

原料として2,2-ビス(4-エチニルフェニル)ヘキサフルオロプロピリデン7.04g(20mmol)とフェニルシラン2.16g(20mmol)を用い、その他の条件は実施例1と同様にして反応を行った。3.60gの目的生成物であるポリ(エチニレン-1,4-フェニレン-2,2-ヘキサフルオロプロピリデン-1',4'-フェニレンエチニレン(フェニルシリレン))が得られた。収率は39%であった。GPC(ゲル透過クロマトグラフィー)によるポリスチレン換算の重量平均分子量は、4600であった。

【0113】元素分析の測定値は、炭素65.2%(理論値65.8%)、水素3.3%(理論値3.1%)であり、測定値は、測定誤差の範囲で理論値とよく一致している。

$^1\text{H-NMR}$ (ppm, CDCl_3) 3.2($\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$), 4.8(SiH_2), 5.1(SiH), 7.2~8.1(Ph-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (ppm, CDCl_3) 63~65($-\text{C}(\text{CF}_3)-$), 78.4($-\text{C}\equiv\text{CH}$), 82.4($-\text{C}\equiv\text{CH}$), 87.6($\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-$), 108.0($\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-$), 118.4(CF_3), 122.3(Ph), 126.5(CF_3), 128~136(Ph).

【0114】

$^{29}\text{Si-NMR}$ (ppm, CDCl_3) -59.9($-\text{SiH}_2-\text{Ph}$), -63.8($>\text{SiH}-\text{Ph}$), -70.2($>\text{Si}<$).

IR(cm^{-1}) 2165(s), 1489(m), 1254(s), 1211(s), 1174(s), 1116(m), 847(s).

【0115】次に、この新規なケイ素系ポリマーの熱物性をTGA-DTAにより測定した。空気雰囲気におけるTd、(5%重量減少温度)は623℃、酸素指数(室温でポリマーが燃焼し続けるのに必要な酸素濃度)は61であった。この値は、ポリイミド(商品名キャプトン)の空気雰囲気中におけるTd、568℃および酸素指数53、さらに先に本発明者らが提案した(特願平6-42310)分子内にアセチレン結合とSi-H結合を含むポリ(シリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン)のTd、567℃および酸素指数41よりも優れており、本発明におけるアセチレン結合、Si-H結合及びC-F結合を有する繰り返し単位を含む新規なケイ素系ポリマーが空気雰囲気中における耐熱性および耐燃焼性に極めて優れていることを示している。

【0116】実施例3

原料として4-エチニルフェニレン-2,2-ヘキサフ *

*ルオロプロピリデン-1,4-フェニレンエチニレン(フェニルシラン)4.63g(10mmol)を用い、触媒及び溶媒量を実施例1の半量とし、他の条件は実施例1と同様にして反応をおこなった。1.44gの目的生成物であるポリ(エチニレン-1,4-フェニレン-2,2-ヘキサフルオロプロピリデン-1',4'-フェニレンエチニレン(フェニルシリレン))が得られた。収率は32%であった。

【0117】

- 10 【発明の効果】エチニルシラン化合物単独、シリル化合物とC-F結合を有するジエチニル化合物、またはジエチニルシリル化合物単独を塩基性金属酸化物を触媒として反応させることにより、アセチレン結合、Si-H結合を有する繰り返し単位を含む、極めて高い耐熱性、耐燃焼性を有する新規なケイ素系ポリマーを製造することができた。

フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 正義

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内